

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-152402

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.CI.

C08L 67/02

C08K 3/00

C08K 5/523

C08K 7/02

(21)Application number : 10-268658

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 22.09.1998

(72)Inventor : PENN ROBERT EARL

(30)Priority

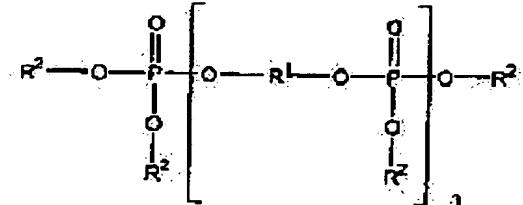
Priority number : 97 935334 Priority date : 22.09.1997 Priority country : US

(54) FLAME-RETARDANT POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION AND METHOD FOR MAKING POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITION FLAME-RETARDANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having a relatively low melt viscosity for excellent melt processability and improved physical characteristics while possessing excellent flame-retardance, by making the composition include a reinforcing component and a specific polymer component containing melamine pyrophosphate, etc.

SOLUTION: This composition is made to include (A) a reinforcing component (e.g. glass fiber or the like) and (B) a polymer component composed of (i) about 65-45 wt.% of a poly(butylene terephthalate and (ii) about 35-55 wt.% of a mixed flame-retardant essentially consisting of about 5-25 wt.% of an aromatic phosphate oligomer of the formula [R1 is an arylene part; R2 is a (substituted) aryl; (n) is 1-5] (e.g. resorcinol bisdiphenyl phosphate or the like) and about 95-75 wt.% of melamine pyrophosphate in the ratio of about 5-45 wt.% of the component A and about 95-55 wt.% of the component B based on the total of the components A and B.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152402

(43) 公開日 平成11年(1999)6月8日

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 L 67/02
 C 08 K 3/00
 5/523
 7/02

識別記号

F I
 C 08 L 67/02
 C 08 K 3/00
 5/523
 7/02

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平10-268658

(22) 出願日 平成10年(1998)9月22日

(31) 優先権主張番号 08/935, 334

(32) 優先日 1997年9月22日

(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 ロバート アール ペン

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州
 ウィルミントン ブリンストン ロード
 703

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外3名)

(54) 【発明の名称】 難燃化ポリブチレンテレフタレート組成物およびポリブチレンテレフタレート組成物を難燃化する方法

(57) 【要約】

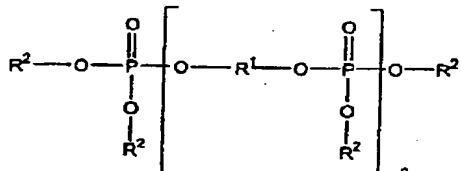
【課題】 改善された耐燃性、良好な溶融加工性のための比較的低い溶融粘度、および良好な物理的特性(特に、引張強度および引張伸び)を示す難燃化ポリ(ブチレンテレフタレート)組成物の提供。

【解決手段】 本発明の難燃化ポリ(ブチレンテレフタレート)は、ポリ(ブチレンテレフタレート)と、補強成分と、メラミンピロホスフェートおよび芳香族ホスフェート・オリゴマーを選択した割合で含有する混合難燃剤とを含む熱可塑性成形用組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 難燃化ポリエステル組成物であって、
 (a) 補強成分を [(a)+(b)] に対して約5重量%～約45重量%と、
 (b) ポリマー成分を [(a)+(b)] に対して約95重量%～約55重量%とを含有し、前記ポリマー成分 (b) が、
 (i) ポリ(ブチレンテレフタレート)を約65重量%～約45重量%、および (ii) 約5重量%～約25重量%の一般式 (I)

【化1】



(I)

[式中、R¹ はアリーレン部分であり、各R² は独立してアリールまたは置換アリールであり、n は1～5の整数である。] の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約95重量%～約75重量%のメラミンビロホスフェートとから本質的に成る混合難燃剤を前記ポリマー成分に対して約35重量%～約55重量%、を含有することを特徴とする難燃化ポリエステル組成物。

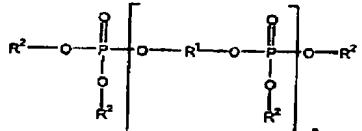
【請求項2】 前記R¹ がm-フェニレンであり、前記各R² がフェニルであり、かつnが1であることを特徴とする請求項1に記載の難燃化ポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリ(ブチレンテレフタレート)ポリマー組成物を難燃化するための方法であって、前記ポリマー組成物が、

(a) 補強成分を [(a)+(b)] に対して約5重量%～約45重量%と、

(b) ポリマー成分を [(a)+(b)] に対して約95重量%～約55重量%と、を含有してなり、前記ポリマー成分が約65重量%～約45重量%のポリ(ブチレンテレフタレート)を含有しており、かつ前記方法が、約5重量%～約25重量%の一般式 (I)

【化2】



(I)

[式中、R¹ はアリーレン部分であり、各R² は独立してアリールまたは置換アリールであり、n は1～5の整数である。] の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約95重量%～約75重量%のメラミンビロホスフェート

とから本質的に成る混合難燃剤 約35重量%～約55重量%を、前記ポリ(ブチレンテレフタレート)に混和する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項4】 前記R¹ がm-フェニレンであり、前記各R² がフェニルであり、かつnが1であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、改善された難燃化 (flame retarded) ポリ(ブチレンテレフタレート) 組成物に関し、さらに詳細には、強化難燃剤ポリエステル組成物の製造における芳香族ホスフェート・オリゴマーと組合せたメラミンビロホスフェートの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 热可塑性樹脂は多くの用途において有用であるが、1つの欠点は、それらの中の幾つかが炎に曝されると燃焼したりドリップ (drip) したりする傾向があることである。ポリマー組成物の耐燃能力は種々の試験、例えばアンダーライターズ・ラボラトリーズ (Underwriter's Laboratories) のUL-94 試験により測定できる。燃焼およびドリッピングに対する耐性は難燃剤として作用する物質を添加することにより改善できる場合が多いが、その結果として、これらの物質は他の問題を引き起こす可能性がある。例えば、ハロゲン含有難燃剤は高温に曝すと毒煙を放出する可能性があり、特定の難燃剤 (flame retardant of choice) は、配合したポリマー組成物の、後続して行われる処理および/または物理的特性に悪影響を及ぼし得る。ポリ(ブチレンテレフタレート) (すなわち、PBT) では、新たな非ハロゲン含有難燃剤系が必要とされている。

【0003】 欧州特許出願第491,986号および同第685,518号に記載されているように、PBTなどのポリマー組成物における難燃剤として、レゾルシノールビス-ジフェニルホスフェート (RDP) のような芳香族ホスフェート・オリゴマーがそれぞれ種々の濃度で用いられてきた。

【0004】 米国特許第4,278,591号および同第5,618,865号に記載されているように、メラミンビロホスフェート (MPP) も、PBTなどのポリマーを難燃化するのに有用であることが知られている。しかし、強化ポリエステル組成物では、MPPを芳香族ホスフェート・オリゴマーと組合せて使用することにより改善された難燃特性がもたらされ、これらの特性は、入手可能な公表文献からは明らかになっていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の技術のように、難燃剤としてMPPのみを含有するポリエステル組成物において、ポリエステル組成物を難燃化するのに十分なMPPを添加すると、高い溶融粘度および低い引張伸びを有するポリエステル組成物が得られる傾向がある。一

方、難燃剤として芳香族ホスフェート・オリゴマーのみを含有するポリエステル組成物においては、そのポリエステル組成物を難燃化するのに十分な芳香族ホスフェート・オリゴマーを添加すると、過剰なドリッピングを生じるポリエステル組成物が得られる傾向がある。

【0006】そこで、改善された難燃性を有しつつ、良好な溶融加工性のための比較的低い溶融粘度、および良好な物理的特性を有するポリエステル組成物を提供する。また、該ポリエステル組成物の製造方法を提供する。

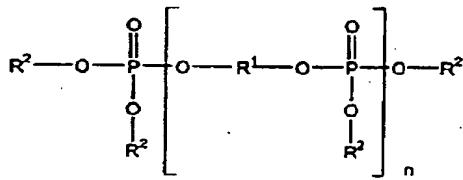
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、メラミンビロホスフェートを液状芳香族ホスフェート・オリゴマー（例えば、レゾルシノールビスージフェニルホスフェート）と組合せて用いて、PBTを含有する熱可塑性ポリマー組成物、特に強化PBT組成物に、使用の際に該組成物の機械的特性を損なうことなしに、改善された難燃性を付与することができる、という発見にある。

【0008】本発明は、難燃化ポリエステル組成物であって、(a)補強成分を[(a)+(b)]に対して約5重量%～約45重量%と、(b)ポリマー成分を[(a)+(b)]に対して約95重量%～約55重量%と、を含有しており、該ポリマー成分(b)が、(i)ポリ(ブチレンテレフタレート)を約65重量%～約45重量%、および(ii)約5重量%～約25重量%の一般式(I)

【0009】

【化3】



【0010】【式中、R¹はアリーレン部分であり、各R²は独立してアリールまたは置換アリールであり、nは1～5の整数である。】の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約95重量%～約75重量%のメラミンビロホスフェートとから本質的に成る混合難燃剤を該ポリマー成分に対して約35重量%～約55重量%を含有することを特徴とする上記難燃化組成物である。

【0011】もう1つの実施態様によれば、本発明は、ポリ(ブチレンテレフタレート)ポリマー組成物を難燃化するための方法であって、該ポリマー組成物が、

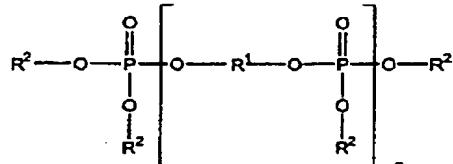
(a)補強成分を[(a)+(b)]に対して約5重量%～約45重量%と、(b)ポリマー成分を[(a)+(b)]に対して約95重量%～約55重量%と、を含

有してなり、該ポリマー成分が約65重量%～約45重量%のポリ(ブチレンテレフタレート)を含有しており、かつ該方法が、約5重量%～約25重量%の一般式

(I)

【0012】

【化4】



10

20

30

40

【0013】【式中、R¹はアリーレン部分であり、各R²は独立してアリールまたは置換アリールであり、nは1～5の整数である。】の芳香族ホスフェート・オリゴマーと、約95重量%～約75重量%のメラミンビロホスフェートとから本質的に成る混合難燃剤、約35重量%～約55重量%を、該ポリ(ブチレンテレフタレート)に混和する工程を含むことを特徴とする上記方法である。

【0014】本発明の好ましい実施態様において、上記補強成分(reinforcing component)はガラス繊維およびカーボンブラックより選択され、特に好ましくはガラス繊維であり、上記芳香族ホスフェート・オリゴマーはレゾルシノールビスージフェニルホスフェートであり、そして上記ポリ(ブチレンテレフタレート)はホモポリマーである。

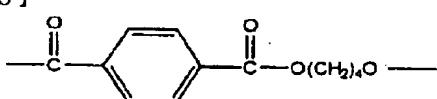
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0016】本明細書中で用いられるポリ(ブチレンテレフタレート)およびPBTなる用語は、繰り返し単位(I)：

【0017】

【化5】



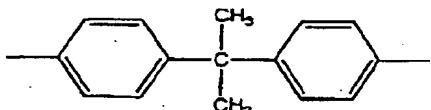
【0018】を有するポリマーを意味し、これは、他のポリエステル繰り返し単位を最大10モル%まで含有可能であるが、好ましくは(I)のみを繰り返し単位として含有する。すなわち、該繰り返し単位(I)の既知のホモポリマーまたは該繰り返し単位(I)と慣用のモノマーとのコポリマーである。

50 【0019】本明細書において用いられる芳香族ホスフ

5
エート・オリゴマー(I)はアリーレン部分を含有する。アリーレン部分(R¹)とは、その自由な原子価が芳香族環の炭素原子に対してのものであり、かつ他の基で置換されていてもよい二価の基を意味し、p-フェニレン、m-フェニレン、および

【0020】

【化6】



(III)

【0021】が挙げられる。好ましいR¹はm-フェニレンおよび(III)であり、m-フェニレンがさらに好ましい。(I)においてn=1であることが好ましく、この場合、ホスフェート(I)の多くが実際にはnが1~5の混合物であると理解される。n=1である場合は、(I)の約50重量%以上、好ましくは60重量%以上においてn=1であることを意味する。RDPの有用なグレードでは、5重量%以下のトリフェニルホスフェートが含まれ得る。最良の結果を得るために、混合難燃剤が約10重量%~約20重量%の(I)を含有する。

【0022】アリールとは、自由な原子価が芳香族環の炭素原子に対してのものである一価の基を意味する。該アリール基は、ビフェニルの場合のように、共有結合により縮合または連結され得る1個以上の芳香族環を含有してもよい。全てのR²がフェニルであることが好ましい。置換アリールとは、1個以上の置換基(例えばアルキル)で置換され得るアリール基を意味する。各R²が(非置換)アリールであることも好ましい。本発明の好ましい実施態様では、芳香族ホスフェート・オリゴマーはレゾルシノールビスージフェニルホスフェートである。

【0023】本明細書中で用いられる場合、メラミンビロホスフェート(すなわち、MPP)なる用語は、公称の式(C_nH₆N₆)_nH₂P₂O₇により定義される化合物を意味する。MPPの市販のグレードは、異なる比率のリン対窒素を有するか、および/または、他のリン含有アニオンが存在しているという観点から、実質的な不純物を含有する可能性がある。それでもやはり、相当するMPPの式を有する、またはMPPとして市販されている全ての物質が本発明の範囲内に含まれることが意図される。異なる供給元から入手可能なMPPのいくつかのグレードが、本発明の組成物において、難燃剤として異なる効力を有する可能性があることがわかった。本発明により満足する結果をもたらすための特定のグレードのMPPの最小有効量は、実施例に記載の手法に類似する以下の手法により容易に測定可能である。混合し

た難燃剤の濃度範囲ならびにその中に含まれる成分の割合には、異なる供給元からのMPPが異なる効力を有し得る、という点を考慮に入れる。最良の結果を得るために、使用に選択されるMPPは、PBT中の易分散性のために、比較的微粉碎された形態とすべきである。

【0024】混合した難燃剤混合物は、成分(b)の約40~約50重量%であることが好ましい。

【0025】補強成分は、典型的には、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラス球、カーボン繊維、カーボンブラック、粘土、マイカ、タルク、TiO₂等からなる群から選ばれる。成形性ならびに使用に際しての所望の物理的特性について最良の結果が達成されるのは、補強成分が[(a)+(b)]の重量に対して10~30重量%の濃度のガラス繊維である場合である。

【0026】ポリマー組成物の物理的特性は補強成分の濃度により決定され、この濃度は、[(a)+(b)]の重量に対して約5~約45重量%、好ましくは約10~約30重量%の範囲とし得る。該組成物には、通常は少量(例えば、組成物総量の5重量%未満)の他の物質、例えば酸化防止剤、強化剤(tougheners)、滑剤等も存在可能である。補強剤(reinforcing agent)として、または他の機能(例えば着色の目的)のために、カーボンブラックのような幾つかの品目(items)を時々使用してもよい。典型的には、補強剤または補強成分は、該組成物中に、組成物総量の少なくとも5重量%で存在する。

【0027】本明細書に記載の改善された難燃化組成物は、慣用の可塑性樹脂混合装置(例えば、一軸または二軸スクリュー押出機または混練機)にてPBT成分を他の成分と溶融混合することにより簡便に製造される。バラツキのない物理的特性を得るために、ポリマー成分中での上記成分の均一な分散が重要であることはポリマー混合技術では周知である。難燃剤の効力には、部分的に、最終組成物中での該難燃剤の分散の均一性が影響を及ぼすと考えられる。したがって、用いる混合装置が、該組成物から成形される部品の難燃性の等級(rating)に影響を及ぼす可能性がある。したがって、二軸スクリュー押出機は、その改善された混合能により一軸スクリュー押出機よりも好ましく、より大きな二軸スクリュー押出機であるほど良好な結果をもたらす。

【0028】しかし、混合装置内でのポリマーおよび他の成分の「処理(working)」および加熱は、混合する材料の1つ以上の過剰加熱および分解を引き起こすような過酷なものであってはならない。最良の結果を得るために、混合装置から押し出される組成物の溶融温度は、約305°C以下、好ましくは約295°C未満とすべきである。その理由は、高温では、成分(特に、MPP)の望ましくない分解が生じる可能性があるからである。

50 【0029】本新規組成物中の種々の成分の量の選択

7
は、該組成物が有用な部品(parts)または形状に容易に加工可能であり、かつ相当に良好な物理的特性(例えば、引張強度および引張伸び)を有し、さらに優れた難燃性も有するように行われる。難燃剤としてMPPのみを含有する組成物は、十分なMPPを添加して該組成物を例えば0.79mm(1/32インチ)厚でのUL-94試験においてV-0の等級を達成できるように高度に耐燃性にした場合、非常に高い溶融粘度および低い引張伸びを有する傾向がある。高い溶融粘度では、例えば薄い断面を有する部品のような特定の部品は成形されなくなる。0.79mmの範囲の比較的薄い厚みでV-0の等級を有することは、非常に達成困難な場合が多い。したがって、難燃化組成物が0.79mmの厚みにおいてUL-94試験でのV-0の等級を有することは重大なことである。

【0030】(I)のような芳香族ホスフェート・オリゴマーがポリエステル組成物において単独の難燃剤として使用される場合、通常は良好な耐燃性を達成する実質量が必要とされるが、これらの量が該組成物に混和されると、過剰なドリッピングのために通常はUL-94試験においてV-0の等級に評価されないであろう。さらにまた、大量の(I)を含有する組成物は、一般に低い最高使用温度および低い引張強度を有する場合が多い。

【0031】しかし、本発明による充填PBT組成物中のMPPと(I)との選択された組合せにより、溶融粘度と耐燃性と最終的な物理的特性との商業的目的にとって良好なバランスを有する熱可塑性組成物が生ずる。*

*これらの組成物は、例えば電気部品または自動車部品のための成形用樹脂として有用である。高すぎるMPPの濃度の影響は、比較実施例A、BおよびCで実証し、一方、高すぎる(I)の濃度の影響は比較実施例Dで実証する。実施例および比較実施例では、該組成物中に存在する難燃剤の総レベルの影響についても実証している。

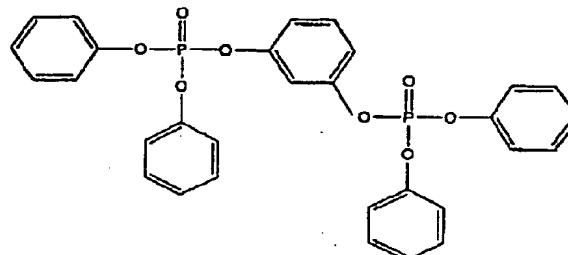
【0032】実施例において、溶融粘度は、Kayness Model 8052粘度計(Kayness Corp., Morgantown, PA)を用いて250°Cおよび剪断速度1000/秒にて測定した。引張強度および伸びは、ASTM D638の方法により、0.32cm(1/8インチ)のサンプル厚を用いて測定した。UL-94試験は、提示されている厚みにおいて、アンダーライターズ・ラボラトリーズの標準UL-94垂直燃焼試験に従って行った。

【0033】ペレット(ストランド状押出物から切断したもの:それぞれの実施例に混合および押出の条件が提示されている)を、6オンス(0.17kg)Van Dorn(Cleveland, OH)射出成形機にて、260°C(全ての領域)のバレル温度プロファイルおよび100°Cの成形温度を用いて適当な部品に射出成形することにより、試験用サンプルを調製した。

【0034】実施例において、RDPは、AKZO Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, NYより入手したFYROLFL EX(登録商標)であり、公称の式(IV)を有していた。

【0035】

【化7】



(IV)

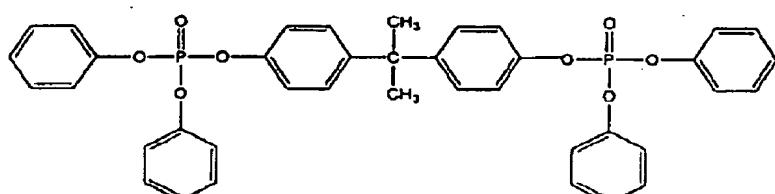
【0036】本発明の範囲に含まれる芳香族ホスフェート・オリゴマーのもう1つの例であるビスフェノール

Aビス(4-ジフェニルホスフェート)(BDP)もまた、AKZO Nobel Chemicals, Inc., Dobbs Ferry, NYから入手*

※でき、公称の式(V)を有していた。

【0037】

【化8】



(V)

【0038】MPPの供給元は以下のとおりであった。
【0039】比較実施例AおよびBならびに実施例1～4：MEL-BAN（登録商標）1100, Matrixchem, Inc., Bondville, VT。

【0040】比較実施例CおよびDならびに実施例5および7：Aerogard（登録商標）MPP, CYTEC Industries, Inc., West Patterson, NJ。

【0041】実施例6：Albi（登録商標）MPP, Stanchem, Inc., East Berlin, CT。

【0042】

【実施例】実施例1～5および比較実施例A～D
全ての実施例および比較実施例において、最終組成物は、20重量%のチョップトガラス纖維（PPG Industries社製, Pittsburgh, PA）を含有していた。

【0043】実施例1～4および比較実施例AおよびBの組成物は、直径5.1cm（2インチ）の一軸スクリュー型Sterling押出機にて混合し、全ての成分は該押出機の後方から一緒に供給した。スクリューは60 rpmにてバレル温度260°C（全ての領域）で運転した。押*

*出機から押し出される組成物の溶融温度は284°C～290°Cの範囲とした。

【0044】実施例5ならびに比較実施例CおよびDの組成物は、二軸同時回転型（co-rotating）スクリューの構成を有する40mmのWerner & Pfleidererにて混合した。該スクリューは300 rpmで運転し、バレルの温度プロファイルは260°C（全ての領域）とした。押出機から押し出される組成物の溶融温度は281°C～312°Cの範囲とした。材料は、以下のようにして該押出機に供給した。すなわち、PBTは後方で、チョップトガラス纖維およびMPPは溶融領域の後で、そしてRDPはダイの直前部で射出した。

【0045】製造された組成物の特性を表1および2に示す。MPPの%およびRDPの%は、製造された組成物全体の重量に対する量を示す。UL-94の結果は5本の棒の総燃焼時間（秒）として示し、その後ろにUL-94の等級を示す。

【0046】

【表1】

実施例番号	A	B	1	2	3	4
MPPの%	37	42	40	37	34	29
RDPの%	—	—	2	5	6	5
粘度、250°C (Pa.s)	534	662	462	402	341	310
引張強度 (MPa)	76.5	71.7	76.5	78.6	86.9	93.1
伸び (%)	1.22	0.94	1.29	1.81	2.27	2.67
UL-94 1/16インチ	148、—	10、v-0	3、v-0	3、v-0	15、v-0	170、—
UL-94 1/32インチ	—	49、v-2	39、v-2	15、v-0	60、—	—

【0047】

※※【表2】

実施例番号	C	5	D
MPPの%	38.0	31.3	28.0
RDPの%	—	6.7	10.0
粘度、250°C (Pa.s)	384	217	161
引張強度 (MPa)	107	93.1	79.3
伸び (%)	1.82	2.61	3.05
UL-94 1/16インチ	15、V-0	14、V-0	11、V-0
UL-94 1/32インチ	44、V-1	24、V-0	78、V-2 ^a

^a発炎ドリップのため、失敗。

【0048】実施例6および7

実施例6は、RDPの代わりにBDPを用い、かつMPPおよびBDPの量を提示のようにした以外は、実施例5と同様にして行った。溶融温度は300°Cであった。詳細を表3に示す。BDPの%は、製造された組成物全

体の重量に対する量を示す。

【0049】実施例7は、30mm Werner and Pfleiderer二軸スクリュー押出機を用い、かつ溶融温度を306°Cとした以外は、実施例5と同様にして行った。本組成物には、さらに（組成物総量の）0.8重量%のカーボ

ポンブラックも存在させた。詳細を表3に示す。

【0050】

【表3】

実施例番号	6	7
MPPの%	33.0	33.0
RDPの%	—	7.0
BDPの%	7.0	—
粘度、250℃(Pas)	259	—
引張強度(MPa)	88.2	78.6
伸び(%)	2.5	2.1
UL94 1/16インチ	12、V-0	2、V-0
UL94 1/32インチ	32、V-0	5、V-0

【0051】

【発明の効果】 上述よりわかるように、本発明によつて、MPPと式(I)の芳香族ホスフェート・オリゴマーとの特定の割合における混合難燃剤を用いることにより、改善され優れた難燃性を有しつつ、さらに、易加工性のための良好な溶融燃度および良好な最終的な物理的特性(例えば、引張強度および引張伸び)を有するポリ(ブチレンテレフタレート)組成物が得られる。